

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

硅基纳米结构材料 及其在太阳电池器件中的应用

徐骏 等著



科学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

硅基纳米结构材料及其 在太阳电池器件中的应用

徐 骏 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

随着人类文明的不断发展,对能源的需求与依赖越来越强烈,而如何获得高效、清洁和可持续的能源,是当前全社会都共同关注的问题。其中一个具有重要应用前景的方向是硅基太阳能光伏器件的研究,利用不断发展的半导体纳米结构材料,有可能使得硅基太阳能电池器件突破当前的效率瓶颈,对人类社会产生巨大影响。

本书系统介绍了半导体硅基纳米结构的制备及其在新型太阳电池中的应用,在阐述硅基太阳电池原理与制备过程的基础上,重点阐述了国内外利用硅基纳米结构在太阳电池中应用的最新研究进展。本书主要包括太阳光谱与半导体太阳电池;太阳电池中的光学吸收增强;纳米硅量子点的可控制备与特性;化学合成方法制备硅量子点及相关光电材料;纳米硅量子点在太阳电池器件中的应用;硅纳米颗粒的冷等离子体法制备及其在太阳电池中的应用;一维IV族材料纳米结构的湿法制备;新型硅基径向结太阳电池原理与应用。

本书侧重基础研究前沿课题,可为从事相关研究的学者与工程技术人员提供参考,也可供半导体材料与器件等相关专业的本科生和研究生学习和了解相关知识。

图书在版编目(CIP)数据

硅基纳米结构材料及其在太阳电池器件中的应用 /

徐骏等著. —北京:科学出版社,2016.9

(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-049917-2

I. ①硅… II. ①徐… III. ①硅-纳米材料-应用-
太阳电池-元器件-研究 IV. ①TN103②TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 219242 号

责任编辑:郭建宇

责任印制:谭宏宇 / 封面设计:殷 靓

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年9月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2016年9月第一次印刷 印张: 17

字数: 338 000

定价: 96.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

光电子科学与技术前沿丛书

专家委员会

主任委员 褚君浩

副主任委员 黄 维 李树深

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

龚旗煌 郝 跃 胡志高 黄志明
李儒新 罗 毅 杨德仁 张 荣
朱自强

咨询委员会

主任委员 姚建年

副主任委员 高瑞平

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

何 杰 潘 庆 秦玉文 张守著

Preface | 丛书序

“光电子科学与技术前沿”丛书主要围绕近年来光电子科学与技术发展的前沿领域,阐述国内外学者以及作者本人在该前沿领域的理论和实验方面的研究进展。经过几十年的发展,中国光电子科学与技术水平有了很大程度提高,光电子材料、光电子器件和各种应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上世界水平,并在一些领域走在前头。当前,光电子科学与技术方面研究工作科学规律的发现和学科体系的建设,已经具备系列著书立说的条件。这套丛书的出版将推动光电子科学与技术研究的深入,促进学科理论体系的建设,激发科学发现、技术发明向现实生产力转化。

光电子科学与技术是研究光与物质相互作用的科学,是光学光子学和电子科学的交叉学科,涉及经典光学、电磁波理论、光量子理论,和材料学科、物理学科、化学学科,以及微纳技术、工程技术等,对于科学技术的整体发展和信息技术与物质科学技术的深度融合发展都具有重要意义。光电子科学技术本质上是描述物质运动形态转换规律的科学,从光电转换的经典描述到量子理论,从宏观光电转换材料到微纳结构材料,人们对光电激发动力学的认识越来越深入。随着人们对光电转换规律的发现和应用日益进入自由王国,发明了多种功能先进的光电转换器件以及智能化光电功能系统,开辟了光电功能技术广泛应用的前景。

本丛书将结合当代光电子科学技术的前沿领域,诸如太阳电池、红外光电子、LED光电子、硅基光电子、激光晶体光电子、半导体低维结构光电子、氧化物薄膜

光电子、铁电和多铁材料光器件、纳米光电子、太赫兹光效应、超快光学、自旋光电子、有机光电子、光电子新技术和新方法、飞秒激光微纳加工、新型光电子材料、光纤光电子等领域,阐述基本理论、方法、规律和发现及其应用。丛书有清晰的基本理论体系的线条,有深入的前沿研究成果的描述,特别是包括了作者团队以及国内国际同行的科研成果,并且与高新技术结合紧密。本丛书将在光电科学技术诸多领域建立光电转换过程的理论体系和研究方法框架,提供光电转换的基本理论和应用技术知识,使读者能够通过认识和理解光电转换过程的规律,从而了解光电转换材料器件和应用,同时通过理论知识和研究方法的掌握,提高探索新规律、发明新器件、开拓应用新领域的能力。

我和丛书专家委员会的所有委员们共同期待这套丛书能在涉及光电子科学与技术知识的深度和广度上达到一个新的高度。让我们共同努力,为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿系列著作,作为对中国光电子科学与技术事业发展的贡献。



2015年8月

Preface | 序言

从人类社会诞生开始,能源就成为人类文明发展赖以生存的基石和不断进步的动力,能源形式也随着社会的发展而逐渐演化,从人力、畜力到火的利用,再到煤、石油、天然气的大规模应用,可以说,人类文明的发展史也是一部能源的发展史。到今天,能源的作用日益重要,是人类文明未来可持续发展的关键。特别是常规能源的不断枯竭及日趋严重的环境问题致使人们不得不考虑未来的能源形式。而利用太阳赐予人类的福祉,将其能量转化为方便且可以直接运用的电能就是人类未来的能源发展方向之一。因而,具有光电转换功能的半导体太阳能电池成为大家十分关注的焦点,也是当今世界各国争相投入进行研发的课题之一。

在当前的太阳能电池技术中,半导体硅材料一直在光伏领域独领风骚。这不仅与其有合适的带隙相关,更归功于硅在地壳中的丰富含量,这使其有可能以较低的成本获得可接受的光电转换效率。但是硅的物理性质,特别是其间接带隙的能带结构又使得在人们进一步提高光电转换效率时受到了制约。Shockley 和 Queisser 指出,基于单晶硅 p-n 结的单结电池的光电转换效率不会高于 30%。而如何进一步提高硅在太阳能电池的光电转换效率,突破 S-Q 效率极限就成为摆在研究者面前的一个极具挑战性的课题。

随着硅基微纳加工技术的不断发展,人们已可成功地制备出小到几个纳米的低维硅基纳米材料与纳米结构。而将其与硅基太阳能电池相结合,在硅基微纳结构材料中,如果光子像微电子与集成电路器件中的电子一样,可以被有效地调控

起来,就可以让更多的光被厚度很薄的电池材料所吸收,让吸收的光产生更多的载流子,让光生载流子具有更高的收集效率等,也就是在不显著增加成本的基础上提高光电转换效率,这也是本书所聚焦的主题。

本书主要作者徐骏教授长期从事硅基纳米结构材料和光电子器件研究,是我国这一重要研究领域有影响的中青年学者。本书汇集了在一線从事相关研究的优秀年青科研工作者撰写各章,融入了丰硕的研究成果与对未来发展的体会,理论与实验兼顾,既有很强的专业性,也有很好的可读性。相信对从事半导体材料与器件研究的科技人员,在读研究生、本科生及有志于在这一领域进行工作的其他人员都有着重要的参考价值与帮助。

徐骏

2016年6月

Foreword | 前言

随着作为常规能源形式的石油、天然气、煤炭等日益凸显的资源枯竭问题以及人类社会对环境问题的日益关注,并且在可预见的未来,能源需求与供给之间的差额将越来越明显,特别是对我们国家而言,现探明的常规能源储量远低于世界平均水平,大约只有世界总储量的 10%,因此大力研究和发展可再生能源,对国民经济和社会的进一步发展无疑具有极其重要的研究意义与价值,也已成为目前世界各国包括政府、公众、研究机构等的关注焦点。

在各种新能源中,太阳能电池发电是未来最有希望的主要能源形式之一,也是当前世界各国竞相投入、大力研发的关键课题。太阳给我们提供了几乎是永久的免费能量,同时,其光电转换过程也不会产生有害于人类生存环境的废弃物质,因此,备受人们关注。作为未来希望大规模使用的太阳能电池,首要一条就是组成其材料的元素应该是非常丰富的。半导体硅材料,在这一点上,具有其他材料所无法比拟的优势,它在地壳中的含量约为 27%,居于第二位,仅次于氧元素,并且基于硅材料的器件制作工艺也已相当成熟,因此,半导体硅是价廉物美的首选太阳能电池基质材料,硅基太阳能电池已成为当前和未来发展的主流。目前,基于单晶硅和多晶硅的太阳能电池已占据市场份额的 90%以上,并且预期在未来相当长的一段时期内仍将保持其优势地位。当前,对硅基太阳电池的研究的关键问题就是如何在保持制作成本没有大幅增加的条件下,实现高效率的光电转换,突破单结单晶硅

p-n 结太阳能电池的效率极限。通过对当前正在迅猛发展的纳米技术、能带工程和掺杂工程的巧妙运用,将先进的半导体薄膜技术、纳米技术和硅基太阳能电池器件结合起来,有望实现高效率低成本的一代硅基太阳能电池,这也是当前国际上的研究前沿和热点问题之一。

我国也非常重视对新一代太阳能电池研究中基础科学和技术问题的研究和探索,在国家重点基础研究发展计划项目和国家自然科学基金委员会的重大、重点项目中都设置了相关研究课题。国内许多单位在这一领域和方向上做出了令人瞩目的研究工作。本书以多名国内在第一线的优秀青年研究者的工作为基础,系统介绍了半导体硅基纳米结构的制备及其在新型太阳能电池中的应用,重点阐述了国内外利用硅基纳米结构在太阳能电池中应用的最新研究进展,既有理论分析,也有丰富的实验结果,对未来太阳能电池的研究工作有着很好的参考作用。本书第 1 章(太阳光谱与半导体太阳能电池)由南京大学李成栋、朱光耀、余林蔚撰写,第 2 章(太阳能电池中的光学吸收增强)由南京大学郑岳凌、周林、朱嘉撰写,第 3 章(纳米硅量子点的可控制备与特性)由南京大学徐骏、许杰等撰写,第 4 章(化学合成方法制备硅量子点及相关光电材料)由南京师范大学徐翔星撰写,第 5 章(纳米硅量子点在太阳能电池器件中的应用)由南京大学徐骏、曹蕴清、吴仰晴撰写,第 6 章(硅纳米颗粒的冷等离子体法制备及其在太阳能电池中的应用)由浙江大学赵双易、皮孝东撰写,第 7 章(一维 IV 族材料纳米结构的湿法制备)由中国科学院半导体研究所耿学文、刘智、李传波撰写,第 8 章(新型硅基径向结太阳能电池原理与应用)由南京大学余林蔚、于忠卫、钱晟一、陆嘉文撰写;全书由徐骏负责统筹和统一定稿,曹蕴清和翟颖颖在文字校阅等方面提供了很大帮助。

在当前全社会对环境和能源问题都十分关注的氛围中,对高效率硅基太阳能电池的研究既是一个很好的机遇,也面临着巨大的挑战。只有通过基础研究方面以及器件结构与应用方面深入而创新的工作,才能实现高效率低成本硅基太阳能电池。本书所涉及的课题是当前十分活跃的研究方向,新的研究成果不断出现,一些过去的认识也不断被突破,由于著者的知识水平有限,书中的内容很可能挂一漏万,也可能存在不少不足之处,敬请各位读者和专家批评指正。

徐 骏

2016 年 4 月于南京大学唐楼

Contents | 目 录

丛书序
序言
前言

第 1 章 太阳光谱与半导体太阳电池	001
1.1 太阳能电池的发展背景	001
1.2 半导体太阳电池的工作原理、基本物理过程和工艺简介	003
1.2.1 太阳能电池中的基本物理过程	003
1.2.2 晶硅电池原料提纯和制备工艺	005
1.2.3 单晶、多晶电池的制备工艺	006
1.2.4 高效电池构架的基本区分	009
1.3 硅基薄膜太阳能电池的发展概述及主流光伏技术	011
1.3.1 硅基薄膜光伏概述	011
1.3.2 薄膜电池制备工艺	013
1.4 硅基太阳电池发展的技术瓶颈和新技术方向	015
1.4.1 光伏技术的应用和推广需求	015
1.4.2 硅基电池的新型电池设计框架	018
1.4.3 新纳米结构引入的影响	023

1.4.4 多样化应用细分市场: 柔性和透明电池技术	026
参考文献	028
第2章 太阳电池中的光学吸收增强	033
2.1 传统吸收增强理论	033
2.1.1 统计力学原理	034
2.1.2 几何光学计算	034
2.1.3 吸收增强	036
2.1.4 传统吸收增强理论应用实例	037
2.2 微纳光学吸收增强理论	038
2.2.1 微纳光子结构	039
2.2.2 陷光效应中的表面等离激元现象	040
2.2.3 块体材料中的陷光效应	041
2.2.4 表面等离激元效应在光伏中的应用	042
2.3 结构与制造工艺	046
2.3.1 第一代晶体硅	046
2.3.2 薄膜太阳能电池工艺	051
2.4 微纳结构增强工艺	054
2.4.1 引言	054
2.4.2 纳米线与纳米锥制造工艺	055
2.4.3 光子控制: 抗反射处理	058
参考文献	063
第3章 纳米硅量子点的可控制备与特性	066
3.1 纳米硅量子点的基本性质	066
3.1.1 能带结构	067
3.1.2 光学性质	070
3.1.3 电学性质	077
3.2 纳米硅量子点的可控制备	083
3.2.1 纳米硅量子点制备方法概述	084
3.2.2 纳米硅量子点的限制性晶化原理与技术	086
3.2.3 纳米硅/二氧化硅多层结构的制备	088

3.2.4 纳米硅/非晶氮化硅和纳米硅/非晶碳化硅多层结构的 制备	090
参考文献	093
第4章 化学合成方法制备硅量子点及相关光电材料	099
4.1 化学合成量子点的历史与现状	099
4.2 硅量子点的化学合成技术	101
4.2.1 液相还原法	102
4.2.2 电化学法	104
4.2.3 硅烷热分解法	105
4.2.4 高温固相法	108
4.2.5 其他合成制备技术	109
4.2.6 硅量子点与硅纳米材料	110
4.3 硅量子点的表面修饰与物性	111
4.3.1 量子点表面修饰的目的	111
4.3.2 硅量子点的表面修饰方法	112
4.3.3 硅量子点的荧光特性	113
4.3.4 硅量子点表面的光电功能分子修饰	121
4.3.5 基于硅量子点的核壳结构量子点	123
参考文献	125
第5章 纳米硅量子点在太阳电池器件中的应用	136
5.1 Shockley-Queisser 极限	136
5.2 基于纳米硅量子点材料的宽光谱太阳电池研究	137
5.2.1 基于纳米硅量子点的叠层太阳电池	137
5.2.2 纳米硅量子点异质结结构电池	139
5.2.3 非硅衬底上的纳米硅量子点太阳电池	147
5.3 纳米硅量子点提高太阳电池效率的其他途径	151
5.3.1 多激子效应	151
5.3.2 下转换(转移)和上转换	152
5.3.3 热载流子	155
参考文献	157

第6章	硅纳米颗粒的冷等离子体法制备及其在太阳能电池中的应用	161
6.1	利用冷等离子体法制备硅纳米颗粒	161
6.1.1	冷等离子体的重要性质	162
6.1.2	硅纳米颗粒的晶态调控	164
6.1.3	硅纳米颗粒的尺寸调控	165
6.1.4	硅纳米颗粒的表面调控	166
6.1.5	硅纳米颗粒的掺杂	167
6.1.6	硅锗合金纳米颗粒	168
6.2	基于硅纳米颗粒的硅墨水	169
6.2.1	硅墨水的配置	170
6.2.2	在太阳能电池表面打印硅墨水	171
6.3	基于硅纳米颗粒的硅浆料	172
6.3.1	硅浆料的配制	172
6.3.2	硅浆料的掺杂作用	173
6.4	基于硅纳米颗粒的太阳能电池薄膜	174
6.4.1	硅纳米颗粒与高分子半导体材料的复合	174
6.4.2	硅纳米颗粒与低维碳材料的复合	177
6.4.3	硅纳米颗粒与 TiO_2 纳米结构复合	178
6.4.4	硅纳米颗粒薄膜	180
	参考文献	180
第7章	一维IV族材料纳米结构的湿法制备	184
7.1	MACE法制备一维IV族半导体材料纳米结构的机理	184
7.2	MACE法制备Si一维纳米结构形貌控制	185
7.2.1	垂直一维Si纳米结构的制备	186
7.2.2	非垂直一维Si纳米结构的制备	189
7.2.3	非准直一维Si纳米结构的制备	191
7.2.4	多孔一维Si纳米结构的制备	194
7.2.5	其他制备Si一维纳米结构的MACE技术	205
7.2.6	MACE法制备一维Si基纳米异质结及相关复合结构	206
7.2.7	对一维Si纳米结构的再加工	209
7.3	MACE法制备的一维Si纳米结构的转移、收集和排列	211

7.3.1	无裂纹垂直一维 Si 纳米结构的转移和收集	212
7.3.2	有裂纹垂直一维 Si 纳米结构的转移和收集	212
7.4	一维纳米线的微纳结构与修饰在光伏器件中的应用	215
	参考文献	219
第 8 章	新型硅基径向结太阳能电池原理与应用	225
8.1	硅基新型径向结太阳能电池	225
8.1.1	径向结电池基本结构和发展背景	225
8.1.2	基于纳米线阵列的径向结电池制备工艺	226
8.1.3	单根纳米线径向结电池制备和应用	229
8.2	径向结太阳能电池原理	233
8.2.1	3D 构架的光学陷光特性	233
8.2.2	光学模式和腔体耦合吸收特性	234
8.2.3	径向结构中电学载流子输运特性	237
8.3	径向 p-n 结硅纳米线电池结构的制备	238
8.3.1	p-n 结电池器件特性和性能现状	238
8.3.2	径向异质结电池的特性	239
8.3.3	混合 p-n 电池结构	241
8.4	径向 p-i-n 结新型薄膜电池技术	242
8.4.1	径向结薄膜电池的结构设计和关键因素	242
8.4.2	基于 VLS 生长纳米线径向结电池的制备工艺	243
8.4.3	纳米线生长调控的独特优势	245
	参考文献	249
	索引	253

第 1 章

太阳光谱与半导体太阳能电池

1.1 太阳能电池的发展背景

从人类开始尝试着探索和征服周围的自然环境以来,生物燃料和化石能源(煤、石油、天然气等)的开采和使用效率直接决定了人们的生活、生产方式。近代以来的高效能源转化技术,直接刺激并支撑着现代文明的一路高歌猛进和飞跃式发展。然而,也正是这样以“燃烧”为主的传统生物化石能量释放方式,已经逐渐将人类活动对生态环境的冲击从“量变”推向了“质变”的边缘。在各个时期中冰层封闭的气氛数据以及实时监控的大气数据显示,大气中主要的温室效应气体二氧化碳(CO_2)浓度的增加几乎与发源于英国的工业革命同时启动,其中煤炭作为蒸汽机燃料的大规模使用和燃气排放成为主要因素。同时,另外一点需要人们警醒的是人类本身对于气候和生态环境变化的承受能力是非常脆弱的。全球温度升高和海平面略微提升都将对人类社会和环境带来巨大、持续的冲击。抛开具体的政治和地域性争论,有一点共识已经在国际社会中逐步达成,即为了实现将全球气温控制在比工业革命前升高 2°C 的范围内,一个较为宽泛的指标表述是在 2050 年之前 CO_2 的全球排放量要在当前的基础上降低 $70\% \sim 85\%$ 。为了实现这个“功在当代,利在千秋”的目标,必须为传统的化石能源选择高效、可行的绿色洁净替代能源,并将其在全球范围内推广应用。

不妨从另外一个角度来看如今化石能源,如煤、石油的燃烧释放能量的模式:化石能源大多由远古时期的动植物生命体,通过光合作用的方式吸收太阳光并将其转化成有机体,然后经过亿万年的沉积和积累形成了当今分布广泛的煤炭、石油和天然气等化石能源。这样的一个能量转换和积累过程是极其漫长而低效的。如此看来,人们今天在花园聚会烧烤时,所点燃的哪怕一小块黑煤炭,它所释放出来的都是几千甚至几万年积累的阳光。如此奢华的盛筵,如何能够无限地持续呢?其实,无论是风能、水能还是其他有机生物能源,无不来源于地球表面所吸

收的太阳辐射能。

太阳辐射是维持和推动地表生态环境、动植物繁衍生存和各种自然气候演变的最根本的来源。它的辐射光谱[图 1.1(a)]跨越 200~2 500 nm 波段,峰值在可见光波段 550 nm 附近,十分接近于 5 250℃的黑体辐射分布。每时每刻,太阳光辐照抵达地球外大气表面的平均辐照能量密度为 $1\,367\text{ W/m}^2$ 。在太阳光穿过大气层的过程中,一部分能量将被大气中的水(H_2O)、二氧化碳(CO_2)、一氧化二氮(也称笑气, N_2O)、甲烷(CH_4)、臭氧(O_3)、氧气(O_2)及尘埃等吸收而损失。考虑大气分子吸收与阳光在大气层中穿越的厚度成正比,通常将大气层顶的太阳辐照光谱定义为大气质量(air mass)AM0,而垂直穿越一个大气层厚度(l_0)后的辐照光谱为 AM1。在实际情况下,平均太阳光入射角度为 48° (相对于地表法向),穿越大气层后抵达海平面处的太阳辐照光谱定义为 AM1.5。AM1.5 辐照光谱也被国际上采纳为地表太阳能电池能量转换效率测试和标定的标准,其光子能量积分后得到的能量密度约为 $1\,000\text{ W/m}^2$ 。在实际应用中,考虑维度、气候的差异,全球平均太阳辐照强度为 230 W/m^2 ,小于 AM1.5 强度的 $1/4$ 。

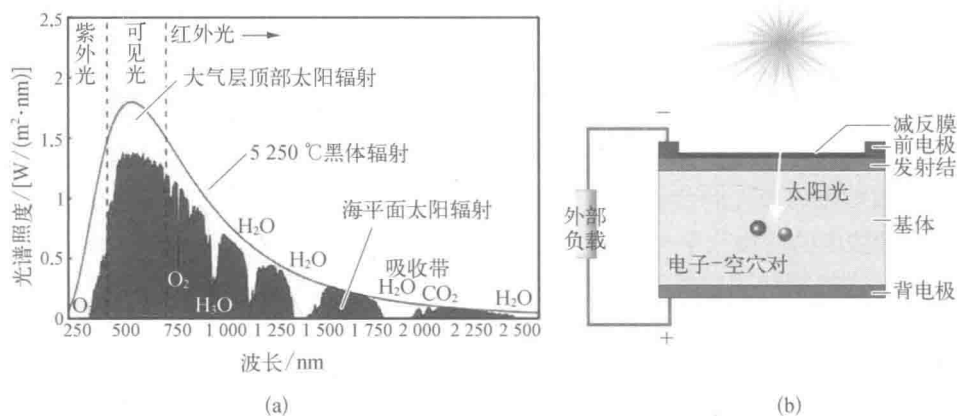


图 1.1 太阳光谱(a)和光伏技术(b)

用于俘获太阳辐射光子并将它转换为可利用电能的光伏太阳能电池技术[图 1.1(b)]立足于现代半导体材料(如硅、锗、砷化镓等)的提纯制备、掺杂调控和界面钝化等工艺。太阳能电池的基本结构如下:在不同掺杂特性的半导体材料之间的界面处,由于不同载流子之间相互扩散形成 p-n 结区;当光子被半导体材料吸收时,所产生的“电子-空穴”对在 p-n 结区中内建电场作用下(在结区外则通过扩散抵达 p-n 结区)实现分离;光生电子(或者空穴)分别被 n 型(或 p 型)电极所收集,对外负载电路形成有效功率输出。为了从自然界中获得更为清洁(clean)、可靠(reliable)和可持续(sustainable)的替代能源,需要直接向每天照耀人们的阳光索取能量。如何实现高效、稳定的太阳能吸收和转换,使它转化成为便于利用、传输和存储的电磁能或化学能,就是当代光伏技术的研究内容和光荣使命。美国、欧